

氏名	尾 田 伸 之		
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	第 4069 号		
学位授与年月日	平成14年 3 月25日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者		
学 位 論 文 名	A Study of Robust $\pi$ -Spin Polarized Stable Organic Super High-Spin Systems and A Molecular Design for Single Molecular Magnets (強 $\pi$ スピン分極型の安定有機超高スピン分子及び単分子磁石系の開発)		
論文審査委員	主 査 教 授	工 位 武 治	副主査 教 授 中 島 信 昭
	副主査 教 授	岡 田 恵 次	

### 論 文 内 容 の 要 旨

物質の磁性はその電子スピンからなる磁気モーメントに由来する。大きな磁気モーメントを有する化合物を実現するには電子スピン間での強磁性的相互作用が必要であり、有機化合物においては $\pi$ 共役電子網のトポロジー的対称性を考慮した分子設計指針が提案され、1967年には有機化合物でもスピン間に分子内強磁性的相互作用を有する高スピン分子が実験的に観測された。それ以降、トポロジー的対称性を満足する分子設計指針のもと、多くの報告がなされているが、巨大磁気モーメントを有する超常磁性純正有機単分子磁石の実現はまだない。その実現の量子化学的なアプローチの一つとして、有機分子に大きな負の微細構造定数を持たせ、磁気異方性を大きくすることが考えられる。

本論文では、トポロジー的対称性を満足し、かつ群論的対称性を考慮した分子設計を行い、ニトレン ( $S=1$ ) をスピン源に有する  $C_{2v}$ ,  $C_{3v}$  の対称性を持つ新規な高スピン有機分子 ( $S=2, 3$ ) を合成し、ESRを行い、固有共鳴磁場法に基づくスペクトルシミュレーションにより全解析を行った。微細構造定数の相互作用項を無視した半経験的テンソル計算より、その分子構造を決定し、微細構造定数はその群論的対称性に大きく依存し、 $C_{3v}$  の分子においては負の微細構造定数が実現されていることを示した。これより群論的対称性により微細構造定数が拡張フェニレン系オリゴニトレンでは大きく変化することが明らかとなった。ニトレンの局所スピン構造が軸対称である特徴を利用することによって初めて相互作用項を評価した。(第2章)

過去に報告されたニトレン系化合物の微細構造定数は解析法の選択の誤りから、正確な評価を行っていない。そこで、過去のフェニレン系オリゴニトレン化合物の実験データに対し、固有共鳴磁場法による全解析を行い、過去のデータが誤りであることを示した。その結果が、電子スピン・分子構造と整合することを証明した。微細構造定数のテンソル計算より、微細構造テンソルの相互作用項の大きさを系統的に評価し、相互作用項を無視した微細構造項を予測する分子設計が適用できる範囲を示した。(第3章)

本論文では、巨大磁気モーメントを実現するための高スピン有機分子の微細構造定数をコントロールできる群論的対称性を考慮した修正トポロジー分子設計指針を提案した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、次世代技術の一つと言われる分子性・有機磁性研究において、高い対称性と化学的な安定性を有する新規な開殻系有機分子の磁氣的性質と電子・分子構造の解明に関するものである。モデル系としてホモ系のアナログであるオリゴカルベン炭化水素に対して、新規なオリゴニトレンを分子設計した上で、

有機合成をしそれらの電子スピン構造を実験・理論の両面から解明し、スピン科学と有機磁性研究及び関連分野の進展に寄与したものである。

本論文は、大別して2部から構成され、第1部では、 $\pi$ トポロジー対称性の理論をヘテロ原子系を含む系に適用し、擬 $\pi$ トポロジー縮重軌道の出現と群論的な軌道縮重の関係を明確にした。また、高スピン分子系の微細構造テンソルをいかにして予測するかに注目した分子設計論に言及している。群論的な対称性をトポロジー則との関係で考察されたことは、これまでほとんどなく、ニトレンサイトの高い群論的な対称性を利用することの重要性と利点を明確に述べた上で、新規な高スピンオリゴニトレンの設計と有機合成、ESR測定と微細構造スペクトルの全解析を、新規なオリゴニトレン系に対して行った。ここでは、得られた微細構造定数から、精度良く定量的に電子スピン構造・分子構造に関する情報を抽出する方法論を初めて包括的に確立した。確立した方法に基づき、微細構造定数に符号と大きさを制御することが可能な超高スピン分子系、量子スピントンネル現象の発現の条件を備えた単分子磁石系などの分子設計を提案した。なお、ここで全解析された無秩序配向状態のXバンド微細構造スペクトルは、これまで観測されたもっとも複雑なスペクトルであるが、混合スピン種の同定とContributing weightsも含めて完全解析された数少ない例である。

第2部では、1部で完成した方法論に基づき、高スピンオリゴニトレン系の微細構造テンソルの相互作用項が、拡張 $\pi$ 共役の大きさにどのように依存しているかを、系統的にすべて再検討し、発表された微細構造定数を精査した。その結果、これまで発表された微細構造定数と由来するオリゴニトレンの電子スピン・分子構造との関係には、著しい不整合があり、この原因は、微細構造スペクトルの解析に誤りがあることを定量的に指摘し、定数の改定を行ったところ、分子構造などとの整合を得た。また、 $\pi$ 共役系の大きさと群論的な対称性を考慮して、半経験的な微細構造テンソルの評価に基づく、分子構造決定の限界を定量的に初めて明らかにした。第2部で解明された課題はこれまでに看過されてきた問題点であり、これを是正することによって、今後の高スピンニトレンの有機化学と物理化学に新しい一面を加えたものであると言って良い。

以上のように、本論文は、新規な安定開殻系有機分子とそのスピン物性を探索し、新たな分子設計の方法論を提供したものであり、スピン科学と有機磁性研究及び関連分野の進展に寄与するところが大きく、博士（理学）を授与するに値すると審査した。